

# 液体窒素槽内蒸着法によるウィスカーの作成

大園 義久・末吉 秀一・大串 哲彌

(受理 昭和60年5月30日)

## PREPARATION OF A WHISKER BY EVAPORATION IN A CHAMBER COOLED WITH LIQUID N<sub>2</sub>

Yoshihisa ÔZONO, Hidekazu SUEYOSHI and Tetsuya ÔGUSHI

A whisker was prepared by evaporating molybdenum in an oxygen gas atmosphere of 0.5 Torr. All processes were carried out in a chamber cooled with liquid N<sub>2</sub>.

The whisker obtained was a thin plate 12–25  $\mu\text{m}$  in width and 4 mm in maximum length.

Analyzed with a transmission electron microscope, an X-ray microanalyser (EPMA), and an X-ray diffraction apparatus, it became clear that the whisker is a single crystal of MoO<sub>3</sub>, which has an orthorhombic lattice, and grows longitudinally in parallel to the (010) plane.

This evaporation method may be used to prepare the whiskers of high-melting-point metals such as molybdenum.

### 1. 緒 言

結晶格子の転位を含まないウィスカー (whisker) はその物性が他の状態にあるものとは著しく異なることは良く知られている。一般にウィスカーは気相からの還元で作られており、その成長機構は、蒸気相がウィスカーの先端で液体となり凝固して成長していくとされている<sup>(1)</sup>が、まだ十分明確にはされていない。また現在作成されているウィスカーは、一部には数 cm という長いものもあるが、ほとんどは直径数  $\mu\text{m}$ 、長さ数百  $\mu\text{m}$  程度のものである。

筆者らは、通常の蒸着法と異なる液体窒素槽内蒸着法<sup>(2)</sup>によって高融点を有する Mo の酸化物のウィスカーを作成することをこころみるところ、特定の結晶面が優先的に成長した比較的大きな板状のウィスカーが作成された。

本論文では、このウィスカーの形態および結晶構造を透過型電子顕微鏡、走査型電子顕微鏡、X 線マイクロアナライザーおよび X 線回折装置を用いて詳細に調べた結果を報告する。

### 2. 実験方法

#### 2. 1 実験装置および試料作成

装置は油拡散ポンプ、ロータリーポンプおよび蒸着槽から構成されている。蒸着槽の概略図を図 1 に、その外観写真を図 2 にそれぞれ示す。ヒーターとしては Mo 板を使用し、それを直接 Mo の蒸着源とした。

実験は以下の方法で行った。まず蒸着槽内の真空度を  $1.5 \times 10^{-7}$  Torr まで排気し、さらに Mo ヒーターを 800 °C で 10 分間加熱して蒸着槽内の脱ガスを行った。次に純度 99.999 % の酸素をニードルバルブを通して 0.5 Torr まで導入し、実験中はメインバルブを閉じて酸素圧を 0.5 Torr に保った。蒸着は、蒸着槽内に設けられた窒素槽内に液体窒素を連続的に導入しながら約 20 分間 Mo ヒーターに 170A の電流を流して行った。なお実験終了後約 12 時間放置してから試料を取り出した。

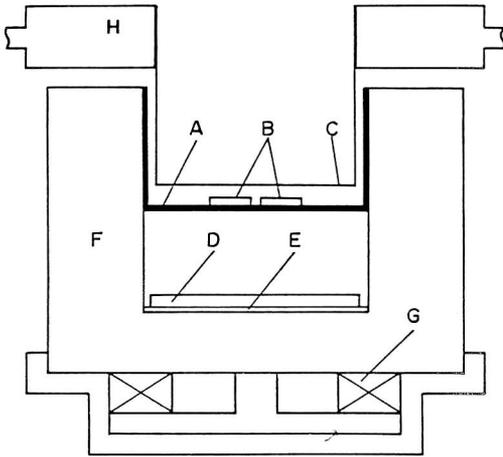


図1 蒸着装置の概観図

- A : 試料ホルダ      E : 絶縁板  
 B : サファイヤ板    F : 液体窒素槽  
 C : Mo ヒーター    G : マグネット  
 D : Nb ターゲット   H : ヒーターホルダー

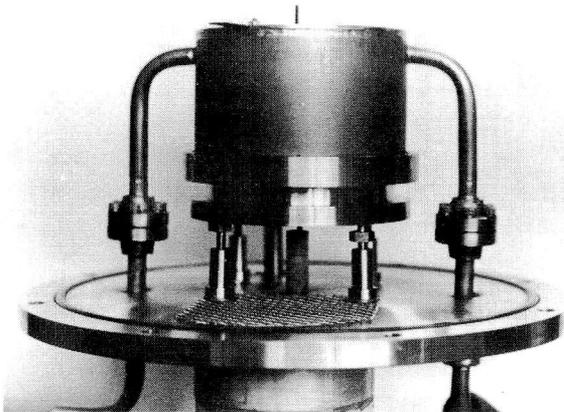


図2 蒸着装置の外観写真

## 2.2 電子顕微鏡による観察

ウィスカーの形態は透過型電子顕微鏡(日立 H-700H(200kV))および走査型電子顕微鏡(明石 ISI-30)で観察し、成長面の結晶学的関係は電子線回折によって調べた。

## 2.3 X線マイクロアナライザーによる分析

ウィスカーの組成を調べるため、X線マイクロアナライザー(EPMA, 島津 EMX-SM)を用い加速電圧 15kV, 試料電流 0.02  $\mu$ A で定性分析および面分析を行った。

## 2.4 X線回折

Mo 酸化物を同定するため、島津 XD-3A 形 X線回折装置を用い、粉末法によって加速電圧 20 kV, 試料電流 10 mA で X線回折を行った。

## 3. 実験結果および考察

液体窒素槽内蒸着法によって得られた Mo 酸化物の形態を走査型電子顕微鏡によって観察した結果を図3に示す。図に見るように形態は大きく3種類((a), (c), (e))に分けられる。(a)は平板状の結晶の例を示す。これはある特定の方向に優先的に成長したものと考えられる。幅は 12~25  $\mu$ m, 長さは最大約 4 mm であった。(b)は(a)の拡大写真である。表面はかなり平坦であることがわかる。(c)は棒状に成長した結晶の例を示す。巨視的な成長方向は(a)と同様であると考えられるが、(c)の拡大写真(d)に見るように、微視的には成長方向の異なるいくつかの結晶で構成されている。結晶全体としては、幅が 100  $\mu$ m 程度、長さが最大約 4 mm であった。(e)に示される結晶も棒状の様相を呈しているが、結晶の先端付近の拡大写真(f)に見るように(c)よりもさらに多くの微細結晶で構成されている。結晶全体としては、幅は 120  $\mu$ m で(c)の結晶とほぼ同じであったが、長さは 700  $\mu$ m とやや小さかった。以上のようにこの蒸着方法では、特定の方向に優先的に成長した平板状のものから、成長方向の異なる結晶で構成された棒状のものまで種々の形態の結晶が得られた。

ウィスカーとしての観点からは平板状の結晶が特に興味深い。そこでこの平板状の結晶に注目して検討を行った。まずこの結晶の組成を明らかにするため EPMA を用いて分析を行った。定性分析を行ったところ Mo と O が検出された。MoL $\alpha$  線と OK $\alpha$  線による面分析の結果を図4に示す。2次電子線像(a)の平板状の結晶の部分では、Mo と O が多くなっている。このことは、この結晶が Mo の酸化物であることを示唆している。次に結晶構造を明らかにするため、サンプルを粉末にして X線回折を行った。その結果を図5に示す。Mo 酸化物の特性値を ASTM カード<sup>(3)</sup>からぬき出して図5のピーク位置と比較した結果、表

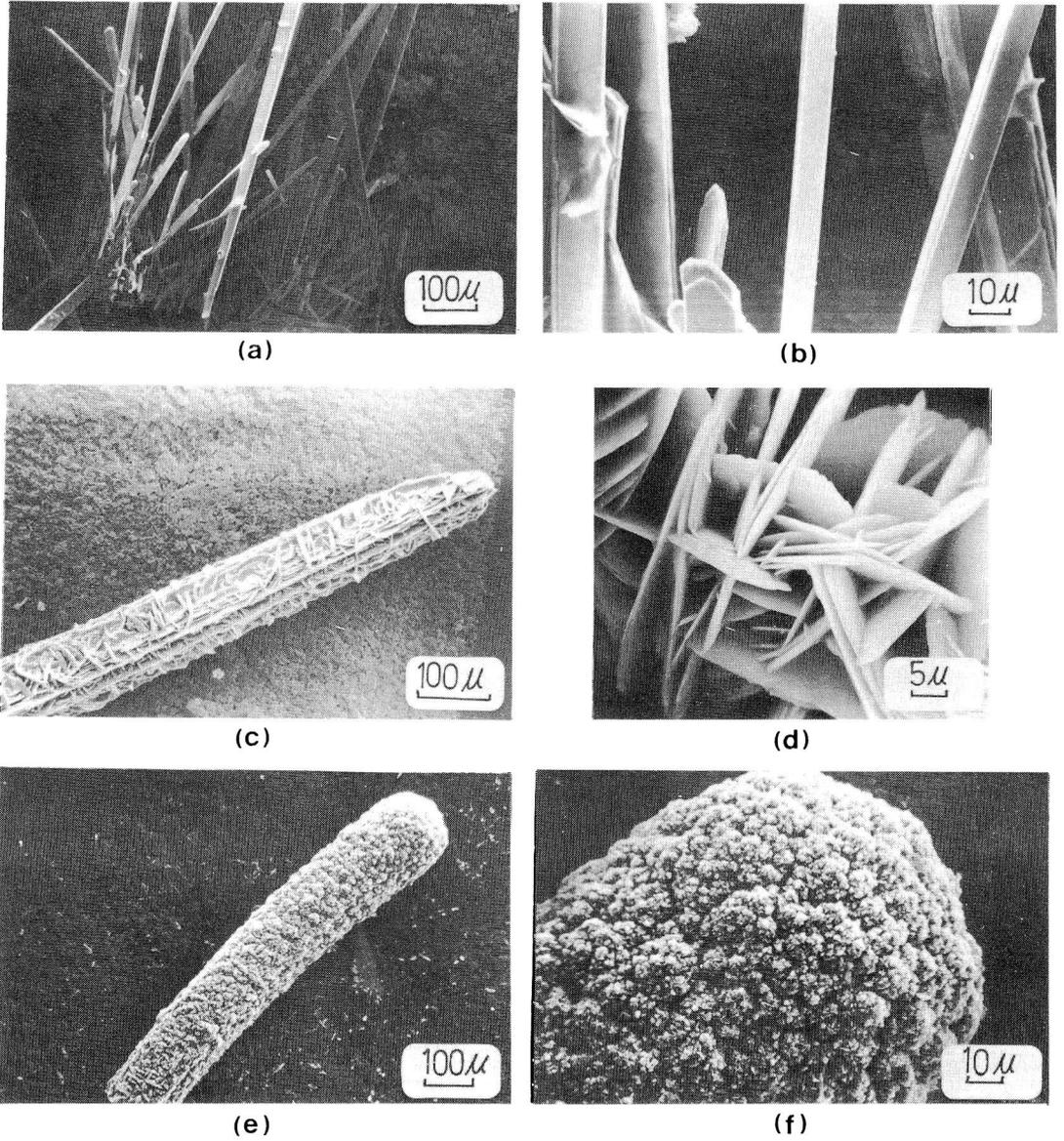
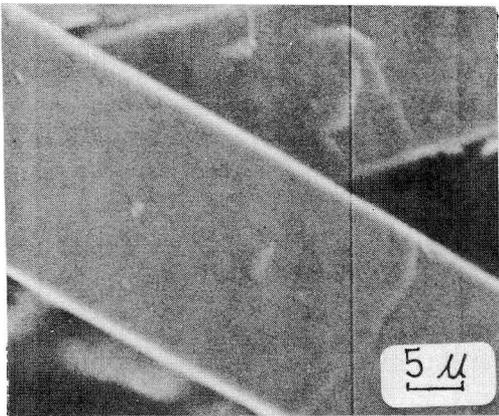
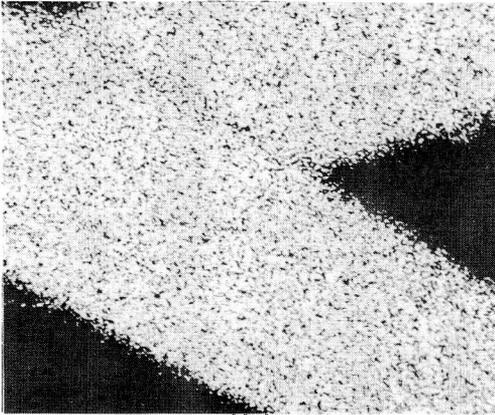


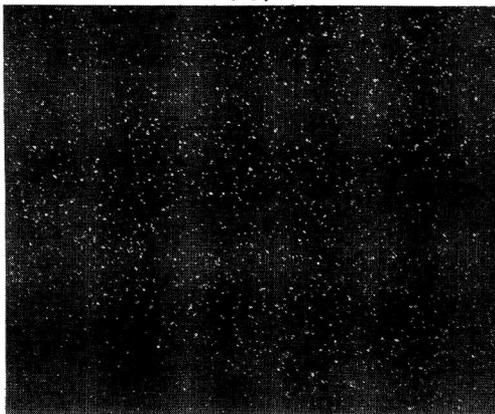
図3 走査型電子顕微鏡によるウィスカーの2次電子像



(a)



(b)



(c)

図4 X線マイクロアナライザーによるウィスカーの分析結果

- (a) 2次電子像
- (b) MoLα線によるX線像
- (c) OKα線によるX線像

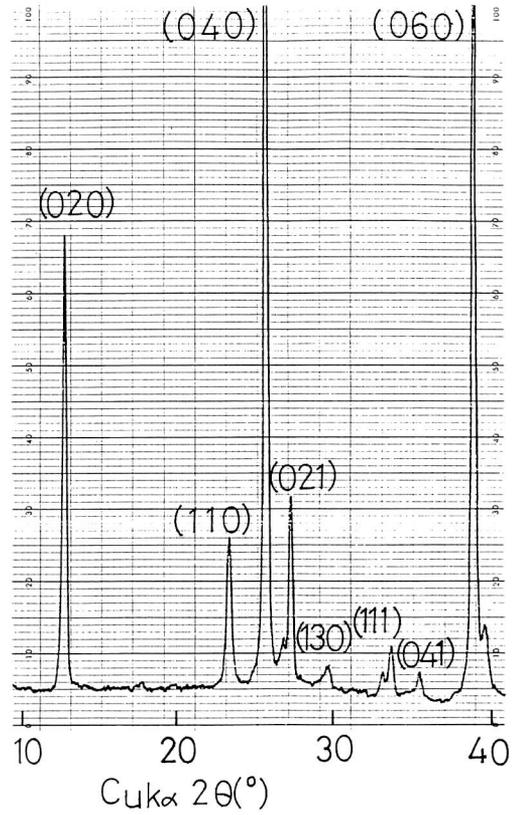


図5 ウィスカーのX線回折図

表1 MoO<sub>3</sub>のX線回折値<sup>(3)</sup>

hkl	2θ	I/I <sub>1</sub>
020	12.77	34
110	23.34	82
040	25.72	61
021	27.35	100
130	29.70	13
101	33.15	19
111	33.75	35
140	34.40	6
041	35.52	12
131	38.61	12
060	39.01	31

結晶系：斜方晶( a=3.962Å, b=13.858Å, c=3.679Å )

1 に示すように  $\text{MoO}_3$  のピーク位置と良い一致がみられた。それぞれのピークの面指数は図 5 中に併記した。なお図 5 において各ピークの強度比  $I/I_1$  は表 1 の値と異なっているが、これは結晶の配向性と関係があるので後で再び検討する。平板状の結晶が単結晶であるか否か、また単結晶の場合どの結晶面が優先的な成長面であるかを調べるため平板の上下面に垂直に電

子線を透過させるようにして電子線回折を行った。その結果を図 6 に示す。(a)は透過電子顕微鏡像である。転位などの結晶欠陥はほとんど認められない。(b)は電子線回折像であるが、明瞭な N パターンが現れており、この結晶が単結晶であることを示している。(c)は (b)の回折斑点を指数付けしたものである。これによると入射電子線は  $[010]$  方向と平行に入射している

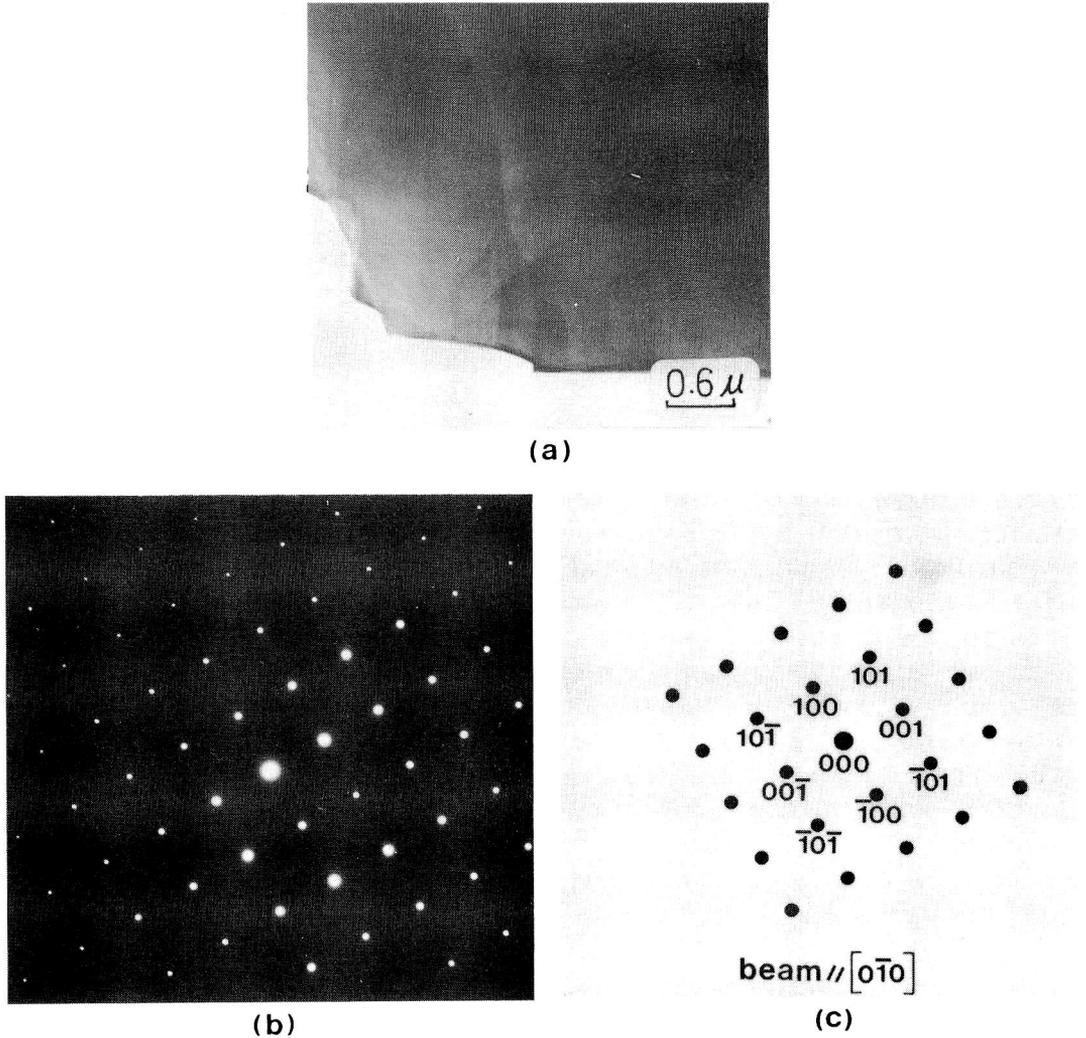


図 6 ウィスカーの透過型電子顕微鏡による観察結果

- (a) 透過電子顕微鏡像
- (b) 電子線回折像
- (c) 回折斑点の面指数

ことになる。このことは電子顕微鏡像(a)の表面すなわち平板の上下面は(010)面で構成されていることを意味している。なお図5で示したように、X線回折を行った際、ASTMカードの値と異なり(020)、(040)および(060)面の強度が高かったが、これは結晶が特定の面((010)面)に沿って優先的に成長した平板状のものであるため、微粉末にすることが難しく、平板状のものがかなり残留し、結果的に(010)面に関連のある上記の一連の指数面のX線強度が高くなったことによるものと考えられる。このようなX線回折の結果はまた、平板状の結晶が(010)面に沿って優先的に成長したことを裏付けるものである。以上の結果より、平板状の結晶は、完全結晶に近い $\text{MoO}_3$ のウイスカーと結論される。

Mo板をヒーターとして0.5 Torrの酸素圧下で行った液体窒素槽内蒸着によって、このようにMo酸化物のウイスカーが作成されたことは、高い沸点を有するMo(1気圧での沸点は5100℃)が蒸着槽内の酸素によって酸化されて沸点が低下し、蒸着源となり得たことによるものと考えられる。

現在、気相法で結晶を形成する方法として注目を集めているものに分子線エピタキシー法がある<sup>(4)</sup>。この方法では、結晶構成分子のエネルギーは極度に小さく抑制されている。その結果、数原子層の厚さのオーダーで単結晶の製作が試みられていて、三次元LSIを作るための有力な手段と考えられている。一方通常の蒸着法では、かなり大きな分子エネルギーを有する。しかし本実験で用いた液体窒素槽内蒸着法では、液体窒素シュラウド内でも真空ではなく0.5 Torrの酸素圧中での蒸着である。蒸着中に起こり得る現象としては、高温蒸着源およびその周囲をとりまく約-200℃のシュラウド壁の存在によって粒子の対流が発生し、結果的に粒子エネルギーは非常に低くなっていることが考えられる。本論文で述べたような完全結

晶に近いウイスカーの作成が可能となったこともこのことに起因するものと考えられる。この蒸着方法は、Moのみならず、他の高融点金属にも適用することが可能と思われる。

#### 4. 結言

通常の蒸着法と異なる液体窒素槽内蒸着法を用いて、0.5 Torrの酸素圧下でMoをヒーター兼蒸着源として蒸着を行ったところ、幅12~25  $\mu\text{m}$ 、最大長さ約4 mmの平板状のウイスカーが作成された。透過型電子顕微鏡、X線マイクロアナライザーおよびX線回折装置を用いてこのウイスカーの組成と結晶構造を調べた結果、ウイスカーは斜方晶の $\text{MoO}_3$ であり、(010)面に沿って優先的に成長したものであることが明らかになった。

この液体窒素槽内蒸着法では、高温蒸着源とその周囲をとりまく低温シュラウド壁の存在によって粒子の対流が発生し、結果的に粒子エネルギーが低くなり、ウイスカーの生成が容易になったものと考えられる。この蒸着法は、広く他の高融点金属にも適用することが可能と思われる。

おわりに分析にご協力いただいた応用化学科福重安雄講師、電子顕微鏡室榊輝実技官、X線マイクロアナライザー室新山透技官ならびに実験にご協力いただいた大学院生東幸司君に謝意を表します。

#### 文献

- 1) 三浦維四：金属複合材料，共立出版(1973)，112.
- 2) H. Nagai, T. Ōgushi and T. Numata : J. Materials Science, 17, (1982), 1591.
- 3) ASTM：パウダーディフラクションファイル， $\mu$ 5-0508.
- 4) 高橋 清：分子線エピタキシー技術，工業調査会(1984).